

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 908.030

Classification internationale

N° 1.360.710

B 01 f



Société dite : UNIBASIC INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

(Demande de brevet déposée au nom de Société dite : ALCOLAC CHEMICAL CORPORATION.)

Demandé le 28 août 1962, à 16<sup>h</sup> 44<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 6 avril 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 20 de 1964.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 28 août 1961, sous le n° 134.803, aux noms de MM. Herbert D. WEISS, Otto GEILLNER et George W. PANZER.)

La présente invention se rapporte à des dispersions nouvelles caractérisées par une stabilité et une dispersibilité remarquable. Elle concerne plus spécialement des dispersions aqueuses et des émulsions huile-dans-l'eau contenant, dans la phase continue, au moins un membre d'une classe nouvelle d'agents tensio-actifs anioniques.

Les agents tensio-actifs sont classés en agents anioniques, cationiques ou non-ioniques selon la nature de la partie de la molécule qui est la cause de leurs propriétés tensio-actives. Parmi ces substances ce sont les anioniques qui sont les plus anciennes; de fait le savon, première matière tensio-active fabriquée par l'homme, est une substance anionique. Nombre de détersifs synthétiques modernes sont également des substances anioniques. Ces détersifs anioniques synthétiques modernes sont en grande partie des sulfates et des sulfonates de divers composés organiques contenant un atome d'hydrogène actif et ils constituent le plus grand volume des détersifs produits de nos jours. Ces matières sont décrites par exemple dans le brevet des Etats-Unis n° 1.970.578 de Schoeller et Cool déposé le 24 novembre 1931. Un type remarquable d'un tel détersif actuellement très répandu dans le commerce est formé par sulfatation d'un alcool aliphatique à chaîne longue comme l'alcool laurylique, l'alcool tridécylique, etc. Les caractéristiques d'un bon détersif anionique sont ses excellentes propriétés détersives et émulsionnantes telles que le montrent la fine dimension particulière des émulsions préparées au moyen de ces substances, son insensibilité aux températures anormales et finalement les bonnes propriétés mouillantes des latex préparés à l'aide de ces agents émulsionnants.

En dépit de ces avantages les détersifs anioniques présentent certains inconvénients, qui ont limité leur application dans divers domaines particuliers. Ces inconvénients comprennent leur réac-

tivité chimique relativement élevée, qui empêche leur utilisation avec les agents émulsionnants cationiques, et leur tolérance relativement médiocre pour les ions des métaux divalents. En particulier le savon a une tolérance notoirement médiocre pour ces ions de sorte qu'il doit être utilisé dans des systèmes aqueux principalement sous la forme d'un sel de sodium ou de potassium. Quand le savon est utilisé dans de l'eau dure contenant des ions calcium et magnésium, les sels de calcium et de magnésium insolubles des acides gras précipitent sous forme de particules en suspension. Les composés anioniques synthétiques tels que les sulfates ont des propriétés un peu meilleures à cet égard de sorte qu'ils peuvent être utilisés en eau dure et même dans l'eau de mer. Toutefois de fortes concentrations en ions de métaux polyvalents comme le calcium, le magnésium, etc., gênent les propriétés tensio-actives même des composés anioniques synthétiques de sorte qu'ils ne peuvent être utilisés qu'en présence de concentrations relativement faibles d'ions de métaux polyvalents.

Un groupe d'alcools sulfates mis au point pour l'utilisation en eau dure est constitué par les polyéther-alcool-sulfates préparés par réaction d'un composé contenant un atome d'hydrogène actif, en particulier un alcool ou un phénol, avec de 1 à 100 molécules d'oxyde d'éthylène, puis formation de l'ester sulfurique du polyéther-alcool obtenu. De tels composés anioniques et leur usage sont décrits dans le brevet des Etats-Unis de Schoeller précité. Les brevets n° 2.203.883 de Steindorff et Coll déposé le 4 mai 1937 n° 2.213.477 de Steindorff et Coll déposé le 18 novembre 1936, n° 2.174.761 de Schuette et Coll déposé le 14 septembre 1953, n° 2.964.564 de Blaser déposé le 13 avril 1935, etc. En dépit des larges gammes de réactifs possibles décrites dans ces brevets, leurs exemples, aussi bien que la pratique industrielle courante, sont limités à une gamme relativement étroite de

produits d'addition molaires courts, c'est-à-dire à ceux formés au plus de 20 molécules d'oxyde d'éthylène par atome d'hydrogène actif.

En dépit de ces enseignements généraux d'équivalence des diverses longueurs molaires de ces produits d'addition, il a été trouvé que si le produit d'addition utilisé contient une gamme critique de groupes éther dans au moins une chaîne polyéther, (la structure précise du produit d'addition étant définie ci-après), on peut obtenir un certain nombre de résultats exceptionnels et extrêmement intéressants. Les agents tensio-actifs anioniques obtenus présentent tous les avantages usuels des composés anioniques, c'est-à-dire d'excellentes propriétés dispersantes, une absence de sensibilité aux températures anormales (même à la température de reflux), et une grande activité de surface de sorte que les propriétés mouillantes des latex préparés à l'aide de ces matières sont bonnes. En même temps ils montrent des avantages qu'on ne trouvait pas dans les composés anioniques antérieurs, savoir une grande stabilité mécanique et une excellente inertie chimique, étant compatibles avec les agents émulsionnants cationiques, même en proportions équimolaires. En outre ils possèdent une tolérance tout à fait inhabituelle aux ions des métaux divalents, très supérieure à celle des composés anioniques synthétiques antérieurs. Les dispersions contenant ces composés anioniques sont stables en présence de solutions ayant une concentration en sels de métaux divalents atteignant 10 % et même 40 % en poids. En plus de tous ces avantages les dispersions préparées selon l'invention présentent de nombreuses autres propriétés désirables. Par exemple une émulsion préparée en vue de polymérisation en émulsion peut contenir une plus large gamme de monomères quand on utilise les présents agents tensio-actifs plutôt que d'autres actuellement connus. De plus la dimension particulière de la phase dispersée est très petite et les émulsions manifestent une stabilité mécanique élevée. Les pellicules de polymères préparées à partir de latex contenant des sels éther-sulfates utilisés dans la présente invention ont une sensibilité à l'eau fortement réduite.

Un but important de l'invention est de fournir des dispersions nouvelles ayant une stabilité très élevée, une inertie relative à l'égard des ions des métaux divalents et une comptabilité élevée avec les agents tensio-actifs cationiques.

Elle se propose de fournir des émulsions propres à l'utilisation dans les polymérisations en émulsion, suffisamment insensibles aux températures élevées de sorte que la polymérisation puisse être effectuée à des températures allant jusqu'au reflux.

Elle se propose également de fournir des latex aqueux de polymères ayant de bonnes propriétés mouillantes dont on peut tirer des pellicules ayant

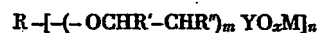
une sensibilité à l'eau extrêmement réduite.

Elle se propose encore de fournir des dispersions de colorants, de pigments, d'insecticides, d'herbicides, d'engrais, de fongicides et matières similaires ayant une excellente stabilité et d'excellentes propriétés mouillantes.

Elle se propose enfin de fournir un procédé nouveau de préparation de dispersions, et en particulier d'émulsions, possédant les excellentes propriétés ci-dessus.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui suit.

Il a été trouvé qu'on pouvait facilement parvenir aux buts ci-dessus en utilisant comme phase continue de la dispersion de l'eau contenant en solution des esters alcool-éther-sulfates ayant la formule générale :



dans laquelle R est le reste d'un composé organique ayant au moins un atome d'hydrogène actif, R' et R'' sont de l'hydrogène ou un groupe méthyle et peuvent être identiques ou différents, m est compris entre 35 et 75, n correspond au nombre d'atomes d'hydrogène actif étherifiés dans R et est un nombre entier compris entre 1 et 4, Y est choisi parmi les radicaux de diacides organiques n'ayant pas plus de 8 atomes de carbone, le soufre et le phosphore,  $\alpha$  est zéro quand Y est un radical de diacide organique et 3 ou 4 quand Y est du soufre ou du phosphore et M est le reste d'un composé salifiant.

On entend par « hydrogène actif » des atomes d'hydrogène qui, en raison de leur position dans la molécule, manifestent une activité à l'essai de Zerevitinoff ainsi qu'il est décrit par Kohler dans J. Am. Soc. 419, 3181 (1927). Ainsi les groupes contenant l'hydrogène actif sont ordinairement -OH, -SH, -NH-, -NH<sub>2</sub>-, -COOH, -CONH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-, -CSNH<sub>2</sub>-, etc. Les composés possédant de tels groupes comprennent les alcools mono-, di- ou polyfonctionnels, les phénols, les mercaptans, les acides carboxyliques, les amides, les acides sulfoniques, les sulfonamides, les amines, les acides sulfoniques, etc., qui contiennent au moins 8 atomes de carbone.

Des exemples de R comprennent le reste — c'est-à-dire le radical formé en relevant l'atome d'hydrogène actif — de composés comme les alcools monofonctionnels, par exemple ceux préparés par hydrogénation des huiles et graisses animales ou végétales, naturelles ou hydrogénées, tels que les alcools octylique, décylrique, dodécylrique, tétradécylrique, hexadécylrique, octadécylrique, oléylique, arachidique, béhénique, lignocérique, cérotique, mélyssylique, etc., les alcools préparés par le procédé OXO à partir de diverses matières premières oléfiniques (comme les polymères de pro-

pylène tels que le trimère, le tétramère, le pentamère, etc., les polymères inférieurs du butylène, etc) et comprenant les alcools isooctylique, isodécylique, iso-tridécylique, isohéxadécylique, isocicosylique, phényl-dodécylique, etc.; des mélanges d'alcools tels que ceux préparés par hydrogénation de tall-oil, de l'huile de noix de coco, de la graisse de laine, d'huile de spermacéti, etc., et d'autres comme le menthol, etc.; les di- ou poly-alcools comme le 1.12-dihydroxy-octadécane préparé par hydrogénation de l'acide ricinoléique, le 1.14-tétradécane-diol, le monooléate de sorbitane, le 1.9.10-octadécane-triol, les phénols et crésols substitués comme l'octyl-phénol, le nonyl phénol, le dodécyl-phénol, le di-isobutyl-phényl le nonyl-crésol, etc.; les composés partiellement estérifiés di-ou poly-fonctionnels comme l'ester monostéarique de la glycérine, l'ester monolaurylique du diéthylène-glycol, l'acide dodécényl-succinique, l'ester monostéarique-mono-acétique de la glycérine, l'ester dioctylique de l'acide munique, l'acide laurique, l'acétate ricinoléique, l'acide stéaryl-malique, le N'-glucoside de la dodécylurée, etc.; des mercaptans comme le dodécyl-mercaptan, le nonyl-thio-phénol, etc., des amines comme l'hexadécane-diamine, la 1.4-naphtalènediamine, la N-cyclohexyloctylamine, la xénylamine, la dodécyl-aniline, la 1-amino-acridine, etc.; des amides comme la décyl-acétamide, la N-dodécyl-éthane-sulfonamide, etc., et d'autres composés ayant au moins un atome d'hydrogène actif comme ci-dessus décrit. Il est préférable d'utiliser des composés n'ayant qu'un atome d'hydrogène actif et en particulier ceux ayant un seul groupe hydroxyle comme les alcools et les phénols substitués comprenant les polyalcools et les phénols dans lesquels tous les groupes OH, sauf un, sont bloqués par estérification.

Bien que l'oxyde d'éthylène soit préféré dans la formation des éther-alcools par réaction avec le composé contenant de l'hydrogène actif, on peut également utiliser l'oxyde de propylène, l'oxyde de 1.2-butylène, l'oxyde de 2.3-butylène, etc. On peut appliquer un procédé quelconque de réaction de l'oxyde d'alcoylène avec le composé à hydrogène actif. Des procédés appropriés sont décrits entre autres, dans le brevet de Steindorff et Coll et celui de Schoeller précités. On peut utiliser des oxydes d'alcoylène purs ou en mélange, ou des oxydes d'alcoylène séparés, en série, comme il est décrit par exemple par Schuette et Coll dans le brevet des U.S.A. n° 2.174.761 déjà cité.

On peut également appliquer tout procédé connu des techniciens pour convertir les éthers-alcools en ester carboxylique, sulfate, sulfonate, phosphate ou phosphonate. Des procédés appropriés de conversion des éther-alcools en sulfonates et en sulfonates sont cités par exemple dans les brevets des Etats-Unis n° 2.213.477 et 2.964.564 déjà cités.

On peut utiliser des procédés équivalents pour former les phosphates et les phosphonates. Dans la formation des esters carboxyliques il est préférable d'utiliser pour l'estérification l'anhydride ou le chlorure d'acide.

Enfin des exemples de M sont l'ammonium, les métaux alcalins, en particulier le sodium et le potassium, les métaux divalents comme le calcium, le strontium, le baryum, le cuivre, le zinc, le magnésium, les métaux polyvalents comme l'aluminium, etc., le radical d'un composé organique salifiant comme la méthylamine, la diéthanolamine, la diméthyl-butylamine, etc.

Les dispersions nouvelles selon l'invention et leur préparation sont illustrées par les exemples non limitatifs suivants. Dans chacun des exemples on a employé la formule suivante :

Eau .....	110,24 parties
Agent tensio-actif (sauf indication contraire, utilisé sous forme de sel de sodium) .....	5,0 —
Acide itaconique .....	3,5 —
Mélange monomère .....	96,5 —
Persulfate d'ammonium .....	0,4 —
Bisulfite de sodium (sol. 2 %) .....	20,0 —
Ammoniaque (sol. 28 %) .....	2,0 —

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, on charge l'eau et l'acide itaconique. On purge le système au moyen d'azote pendant quinze minutes tout en agitant continuellement. On ajoute alors l'agent tensio-actif qui se dissout. On ajoute ensuite le cinquième du mélange monomère, en agitant, ce qui provoque une émulsion immédiate. Le reste du mélange monomère est placé dans un entonnoir gradué de manière à être ajouté d'une manière continue au cours du procédé de polymérisation. On chauffe alors le ballon de réaction dans un bain-marie chaud entre 30 et 50 °C et on purge le mélange réactionnel émulsionné au moyen d'azote pendant cinq minutes. On ajoute ensuite le persulfate d'ammonium qui se dissout et on introduit environ le dixième de la solution aqueuse de bisulfite de sodium, le reste étant placé dans un entonnoir gradué. La température du mélange réactionnel commence immédiatement à augmenter. Quand elle atteint 60 °C, on commence à ajouter de manière continue le mélange monomère et la solution aqueuse de bisulfite à l'aide des entonnoirs gradués dont on a parlé et on entretient un débit régulier. Par refroidissement intermittent au moyen d'un bain d'eau on maintient la température de la réaction entre 70 et 80 °C. Quand la totalité du mélange monomère et de la solution aqueuse de bisulfite a été ajoutée on maintient la température à 70-80 °C pendant trente minutes. On refroidi ensuite l'émulsion à la température ambiante et on neutralise à un pH de 5 à 9 au moyen d'ammoniaque. Dans tous les cas la teneur en solides du latex de la dispersion terminée est de 42 %

[1.360.710]

— 4 —

On effectue alors des essais sur les dispersions de polymère pour évaluer :

1° La capacité de dispersion telle que montrée par la dimension particulière, en microns, des particules de polymère;

2° La tolérance à l'égard des ions de métaux polyvalents est mesurée par addition d'une quantité de chlorure de calcium suffisante pour former une solution saturée, une telle solution ayant une concentration d'environ 40 % de chlorure de calcium en poids; les émulsions après addition du sel sont notées « p. b. » (pas bonne) si l'émulsion précipite, « m » (médiocre) si elle montre une certaine coalescence évaluée par un résidu de 1 à 5 % de polymère précipité lorsqu'on filtre sur filtre de « Nylon » à mailles de 0,105 mm et « b » (bonne) si on observe aucun changement dans l'émulsion;

3° La tolérance aux agents émulsionnants cationiques est mesurée par addition d'une quantité équimolaire (rapportée à l'agent tensio-actif) de chlorure de lauryl-diméthyl-benzyl-ammonium; l'émul-

sion résultante est évaluée « p. b. » si l'addition de l'agent cationique la brise et « b » si on observe pas de changement dans l'émulsion;

4° La stabilité mécanique de l'émulsion est déterminée en plaçant l'émulsion dans un « Waring Blendor » en traitant pendant environ trente secondes à 8 000 tours/minute puis environ deux minutes et demie à environ 15 000 tours/minute. Si l'y a pas de changement observable dans l'émulsion, la stabilité mécanique est « bonne » et « médiocre » si on observe une certaine floculation de la phase dispersée.

*Exemple 1.* — Selon la formule précédemment donnée, on effectue dix opérations en utilisant à titre d'agent tensio-actif un alcoyl-éther-sulfate dans lequel le groupe alcoyle est le radical lauryle et le rapport molaire de l'oxyde d'éthylène varie comme indiqué dans le tableau I ci-après. Le mélange monomère utilisé consiste en 85 parties d'acrylate d'éthyle, et 11,5 parties de méthacrylate de méthyle. Voici les résultats des essais.

TABLEAU I

Alcoyl-éther-sulfate		Tolérance au calcium	Tolérance aux cationiques	Dimension particulaire	Stabilité mécanique
Hydrofuge	Mol. OE				
Lauryle.....	0	p. b.	p. b.	0,03-0,1	b
Lauryle.....	1	p. b.	p. b.	0,03-0,1	b
Lauryle.....	4	p. b.	p. b.	0,03-0,1	b
Lauryle.....	12	p. b.	p. b.	0,03-0,1	b
Lauryle.....	27	m	p. b.	0,03-0,1	b
Lauryle.....	40	b	p. b.	0,03-0,1	b
Lauryle.....	50	b	b	0,03-0,1	b
Lauryle.....	60	b	b	0,03-0,1	b
Lauryle.....	75	b	b	0,1 -0,3	m
Lauryle.....	100	b	b	0,2 -0,5	m

*Exemple 2.* — On applique la même formule. Dans ce cas, le groupe alcoyle de l'agent tensio-actif est le radical octyle et le mélange monomère est le même que dans l'exemple 1.

TABLEAU II

Alcoyl-éther-sulfate		Tolérance au calcium	Tolérance aux cationiques	Stabilité mécanique
Hydrofuge	Mol. OE			
Octyle.....	27	p. b.	p. b.	b
Octyle.....	40	b	b	b
Octyle.....	75	b	b	assez b.
Octyle.....	100	b	b	p. b.

*Exemple 3.* — On applique la même formule sauf que le groupe alcoyle utilisé dans la préparation de l'agent tensio-actif est de l'acool de suif hydrogéné, formé principalement d'un mélange d'al-

cool stéarylique et d'alcool cétylique. On utilise le même mélange monomère que dans l'exemple 1.

TABLEAU III

Alcoyl-éther-sulfate		Tolérance au calcium	Tolérance aux cationiques	Stabilité mécanique
Hydrofuge	Mol. OE			
Stéaryle-cétyle.	12	p. b.	p. b.	b
Stéaryle-cétyle.	27	p. b.	p. b.	b
Stéaryle-cétyle.	40	b	b	b
Stéaryle-cétyle.	75	b	b	assez b.
Stéaryle-cétyle.	100	b	b	m

*Exemple 4.* — On applique la formule sauf que le groupe alcoyle utilisé dans la préparation de l'agent tensio-actif est l'isotridécyle, le mélange monomère étant comme dans l'exemple 1.

TABLEAU IV

Alcoyl-éther-sulfate		Tolérance au calcium	Tolérance aux cationiques	Stabilité mécanique
Hydrofuge	Mol. OE			
Iso-tridécyle.	27	p. b	p. b	b
Iso-tridécyle.	40	b	b	b

*Exemple 5.* — On applique la formule sauf que le groupe alcoyle utilisé dans la préparation de l'agent tensio-actif est l'iso-hexadécyle. Le mélange monomère est celui de l'exemple 1.

TABLEAU V

Alcoyl-éther-sulfate		Tolérance au calcium	Tolérance aux cationiques	Stabilité mécanique
Hydrofuge	Mol. OE			
Iso-hexadécyle.	40	b	b	b
Iso-hexadécyle.	100	b	b	m

*Exemple 6.* — On applique la formule sauf que le groupe alcoyle utilisé dans la préparation de l'agent tensio-actif est du nonyl-phénol du commerce, principalement para substitué; le mélange monomère correspond encore à celui de l'exemple 1.

TABLEAU VI

Alcoyl-éther-sulfate		Tolérance au calcium	Tolérance aux cationiques	Stabilité mécanique
Hydrofuge	Mol. OE			
Nonylphénol.	27	p. b	p. b	b
Nonylphénol.	40	b	b	b

*Exemple 7.* — On applique la formule sauf que le groupe alcoyle utilisé dans la préparation de l'agent tensio-actif est le dodécyl-phénol du commerce principalement para substitué; le mélange monomère est le même que dans les exemples précédents.

TABLEAU VII

Alcoyl-éther-sulfate		Tolérance au calcium	Tolérance aux cationiques	Stabilité mécanique
Hydrofuge	Mol. OE			
Dodécylphénol	40	b	b	b
Dodécylphénol	100	b	b	m

*Exemple 8.* — On applique la formule précédemment donnée en utilisant le mélange monomère de l'exemple 1. L'agent tensio-actif est un lauryl-poly-

éther-sulfate contenant 50 molécules d'oxyde d'éthylène. On prépare des dispersions séparées en utilisant le sel de sodium de l'agent tensio-actif, le sel de calcium de l'agent tensio-actif, le sel de magnésium de l'agent tensio-actif et le sel d'éthanolamine de l'agent tensio-actif. Dans chacun des cas, en utilisant les essais décrits ci-dessus, la dispersion obtenue possède une « bonne » tolérance aux agents tensio-actifs cationiques, une « bonne » tolérance aux ions calcium, une « bonne » stabilité mécanique et les particules de polymère dispersées possèdent une dimension particulaire moyenne de 0,05 micron.

*Exemples 9, 10 et 11.* — On essaie les agents tensio-actifs des exemples 1 à 8 dans la polymérisation d'un mélange monomère consistant en 49,5 parties d'acrylate d'éthyle, 49,5 parties d'acrylate de méthyle et 1 partie d'acide méthacrylique (exemple 9); d'un mélange monomère consistant en 69 parties d'acrylate d'éthyle, 30 parties de styrène et 1 partie d'acide méthacrylique (exemple 10) et de 100 parties d'acétate de vinyle (exemple 11). Dans chacun des cas le latex obtenu a une teneur en solide de 42 % une viscosité de 200 à 500 cp et une dimension particulaire de 0,03 à 0,05 micron selon l'agent tensio-actif particulier dans chaque essai. Dans chacun des cas, en appliquant les essais ci-dessus, la dispersion obtenue a une « bonne » tolérance pour les ions calcium, une « bonne » tolérance pour les agents tensio-actifs cationiques et une « bonne » stabilité mécanique.

*Exemple 12.* — On prépare une crème émouliente en dissolvant 6 parties en poids d'alcool stéarylique éthoxylé contenant 6 molécules d'oxyde d'éthylène dans 40 parties en poids d'huile minérale lourde. On prépare une solution aqueuse en ajoutant 6 parties d'une solution à 35 % en poids de lauryl-polyéther sulfate de sodium contenant 50 molécules d'oxyde d'éthylène à 48 parties d'eau. On mélange la solution dans l'huile minérale et la solution aqueuse en agitant. Il se forme une émulsion très stable qui est insensible au chlorure de calcium selon les évaluations ci-dessus et aux hautes températures. L'émulsion, en dépit de la quantité d'huile minérale lourde, est également caractérisée par le fait qu'elle peut être enlevée des mains par rinçage à l'eau.

*Exemple 13.* — On prépare un agent de nettoyage des mains « sans eau » en dissolvant dans 50 parties en poids de kérosène 2 parties en poids d'acide oléique et 6 parties en poids d'alcool stéarylique éthoxylé avec 6 molécules d'oxyde d'éthylène. On prépare une solution aqueuse à l'aide de 2 parties en poids de triéthanolamine et 3 parties en poids d'une solution à 35 % de lauryl-polyéther-sulfate de sodium contenant 50 molécules d'oxyde d'éthylène. On mélange alors en agitant les solutions aqueuse et de kérosène. L'a-

gent de nettoyage des mains « sans eau » ainsi obtenu est d'une stabilité extrêmement grande, manifeste une bonne tolérance au chlorure de calcium selon les essais ci-dessus et est insensible aux températures élevées. Il est également caractérisé par le fait qu'il peut être enlevé des mains par rinçage à l'eau ordinaire.

De même, en omettant l'acide oléique de la solution dans le solvant organique, on prépare d'excellentes émulsions de Toxaphène dans le kérosène, d'ester 2.4 D-, isopropylique dans le naphthalène alcoylé (« Velsicol AR-50 »), de DDT dans le xylène, etc.

*Exemple 14.* — On prépare une composition de traitement de textile en dissolvant dans un apprêt pour chaîne (mélange d'alcool de suif, de suif hydrogéné et de paraffine solide fourni par la Bixder-Haynes Chemical Corporation, Spartansburg S.C.) 6 parties en poids d'alcool stéarylique éthoxylé contenant 6 molécules d'oxyde d'éthylène. On prépare une solution aqueuse en dissolvant dans 48 parties d'eau 6 parties d'une solution à 35 % de lauryl-polyéther-sulfate de sodium contenant 50 molécules d'oxyde d'éthylène. On mélange en agitant la solution d'apprêtage de la chaîne et la solution aqueuse. L'émulsion ainsi obtenue manifeste une stabilité élevée étant insensible au chlorure de calcium selon les mesures précédentes et insensible aux températures élevées. L'émulsion convient au traitement des textiles et est également caractérisée par le fait qu'elle peut être enlevée des mains par rinçage à l'eau ordinaire.

*Exemple 15.* — On fabrique un détersif chargé selon la formule suivante (parties exprimées en poids) :

- 40 parties de tripolyphosphate de sodium;
- 12 parties de silicate (rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/2$ );
- 20 parties de carbonate de sodium;
- 10 parties de sulfate de sodium;
- 16 parties de lauryl-polyéther-sulfate de sodium contenant 50 molécules d'oxyde d'éthylène.

Aux essais du détersif pour le lavage des étoffes salies naturellement il montre une excellente efficacité de nettoyage.

De même un détersif aqueux contenant 20 parties de l'alcool-éther-sulfate, 5 parties de pyrophosphate tétrasodique et 75 parties d'eau (toutes ces parties en poids) constitue une excellente composition détersive.

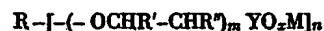
Les poudres mélangées avec une solution d'alcoyl-éther-sulfate et les poudres dispersibles sèches sont aisément dispersibles dans l'eau même dans les conditions défavorables de forte concentration en ions divalents et de haute température.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisations décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

## RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet une dispersion aqueuse remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

1° Elle comprend une substance dispersible et une phase aqueuse continue, ladite phase aqueuse contenant en solution un agent émulsionnant anionique de formule :



dans laquelle R est le reste d'un composé organique ayant au moins un atome d'hydrogène actif, R' et R'' sont de l'hydrogène ou un groupe méthyle, *m* représente le nombre de molécules d'oxyde d'alcoylène et est un nombre entier compris entre environ 35 et 75, Y est choisi parmi les radicaux de diacides organiques ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone, le soufre et le phosphore, est égal à 0 quand Y est un radical de diacide organique ou égal à 3 ou 4 quand Y est du soufre ou du phosphore; M est le reste d'un composé salifiant et *n* correspond au nombre d'atomes d'hydrogène actif étherifiés dans R et est un nombre entier compris entre 1 et 4, ladite dispersion étant caractérisée par la stabilité aux agents tensio-actifs d'ammonium quaternaire à des concentrations équimolaires dudit agent émulsionnant anionique et la stabilité à une concentration en un sel de calcium d'au moins 10 % environ en poids relativement au poids total de la dispersion;

2° R et R'' sont tous deux de l'hydrogène;

3° *n* est égal à 1;

4° Y est du soufre;

5° R est un radical alcoolique ayant au moins 8 atome de carbone;

6° R est le radical d'un alcoylphénol ayant au moins 8 atomes de carbone;

7° R est un reste d'un alcool aliphatique ayant environ 12 à 24 atomes de carbone, R' et R'' sont tous deux de l'hydrogène, Y est du soufre, *x* est égal à 4 et *n* égal à 1;

8° Le reste alcoolique est le groupe lauryle;

9° Le reste alcoolique est le groupe stéaryle;

10° Le reste alcoolique est le mélange obtenu à partir du suif hydrogéné;

11° R est le reste d'un alcoylphénol dans lequel le substituant alcoylique a de 8 à 18 atomes de carbone, R' et R'' sont tous deux de l'hydrogène, Y est du soufre, *x* est égal à 4 et *n* égal à 1;

12° Le reste d'alcoyl-phénol est un reste dodécylphénoxy;

13° R' et R'' sont tous deux de l'hydrogène, *m* et compris entre 40 et 60 environ et *n* est égal à 1;

14° R est un radical alcoolique aliphatique ayant

de 8 à 24 atomes de carbone, R' et R'' sont tous deux de l'hydrogène,  $m$  est de 40 à 75 environ, Y est du soufre,  $x$  est égal à 4 et  $n$  égal à 1;

15° R est un radical d'un alcoylphénol dans lequel le substituant alcoyle a de 8 à 18 atomes de carbone environ  $m$  est de 40 à 75 et  $n$  égal à 1;

16° R est un radical d'un alcoylphénol dans lequel le substituant alcoyle a de 8 à 18 atomes de carbone environ R' et R'' sont tous deux de

l'hydrogène,  $m$  est de 40 à 75 environ, Y est du soufre,  $x$  est égal à 4 et  $n$  égal à 1;

17° La dispersion est une émulsion huile-dans-eau dont la dimension particulière de la phase dispersée ne dépasse pas 0,1 micron environ.

Société dite : ALCOLAC CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :

Cabinet LAVORX